Ueber die

blausauren Salze

organischer Basen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

E. A. MERCK

AUS DARMSTADT.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Seiner lieben Mutter

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0181

Die einfachen cyanwasserstoffsauren Salze organischer Basen sind bis jetzt noch nicht bekannt: Nur Platincyanür-Doppelsalze, dargestellt durch doppelte Umsetzung der schwefelsauren etc. Salze mit Platincyankalium, finden sich für die verschiedenen Basen beschrieben, und in neuerer Zeit ist noch eine Anzahl ferrocyanwasserstoffsaurer Salze organischer Basen hinzugekommen:

L. Barth[1]) nämlich hat aus Tetramethylammoniumhydroxyd und Ferrocyanwasserstoffsäure ein Salz erhalten, für das er die Formel $FeCy_2 + [(CH_3)_4NCy]_4 + 13H_2O$ abgeleitet hat; und von Fischer[2]) sind dann Salze beschrieben worden, die derselbe durch doppelte Umsetzung von saueren Anilinsalzlösungen mit Ferrocyankalium erhalten hat, und die er wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit zur Trennung der primären, secundären und tertiären Amine der aromatischen Reihe benützen zu können glaubt.

---

[1]) Berl. Ber. 1875, 1484.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 180. 194.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus unternahm ich es daher mit Freuden, eine Reihe von Untersuchungen über die Darstellbarkeit der einfachen blausauren Salze organischer Basen anzustellen.

Es wurde zu diesem Zweck zunächst die Einwirkung von wässeriger Cyanwasserstoffsäure auf die freien Basen — auf primäre und tertiäre Amine, wie auch auf die quaternären Ammoniumbasen — untersucht: Dann wurde die Darstellung der cyanwasserstoffsauren Salze durch doppelte Umsetzung zu erreichen gesucht, und zwar geschah dieses einerseits durch Einwirkung von Quecksilbercyanid auf die jodwasserstoffsauren Salze und, als auf diesem Wege nur Doppelsalze erhalten wurden, andererseits durch doppelte Umsetzung von Cyanbarium mit den schwefelsauren Salzen der organischen Basen.

Einwirkung von verdünnter Cyanwasserstoffsäure auf Anilin, Toluidin, Chinin, Cinchonidin und Strichnin.

Die in Wasser unlöslichen organischen Basen, wie Anilin, Toluidin, Chinin, Cinchonidin, Strychnin lösen sich in verdünnter wässriger Cyanwasserstoffsäure leicht auf. Ist ein Ueberschuss der Säure vorhanden, so scheiden sich beim Stehen schon nach einigen Tagen schwarze Flocken ab, die wahrscheinlich aus azulmsäureartigen Körpern bestehen: Bei genau äquivalenten Mengen der Säure und Base, oder wenn sich noch überschüssige Base ungelöst in der Flüssigkeit befindet, tritt dagegen selbst bei längerem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung ein. Diese cyanwasserstoffsauren Salze sind jedoch nicht in trockenem Zustande zu erhalten: sondern beim Eindampfen der Lösungen verflüchtigt sich die Cyanwasserstoffsäure und es bleiben die reinen Basen zurück, und ebensowenig kann durch freiwilliges Verdunstenlassen über Schwefelsäure oder Chlorcalcium ein günstiges Resultat erzielt werden. — Schüttelt man die Lösungen von Anilin etc. in Cyanwasserstoffsäure mit Aether, trennt die Flüssigkeiten und lässt die ätherischen Lösungen verdunsten, so hinterbleibt reines Anilin etc., während die wässerigen Lösungen nur noch Cyanwasserstoffsäure enthalten: Obgleich also, wie sich hiernach ergiebt, von Aether den blausauren Lösungen die Basen

vollständig wieder entzogen werden, so muss dennoch angenommen werden, dass in allen Fällen die Säure mit der Base eine wirkliche Verbindung zu einem Salz eingegangen ist, und dass nicht etwa letztere nur mechanisch in ersterer gelöst sei; denn die Lösungen liefern auf Zusatz von Quecksilbercyanid Doppelsalze, von denen besonders die Verbindung von Quecksilbercyanid mit cyanwasserstoffsaurem Anilin näher untersucht wurde.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes verfährt man in folgender Weise: Anilin im Ueberschusse wird in concentrirte Cyanwasserstoffsäure gegossen und das Gemisch unter öfterem Umschütteln einige Tage stehen gelassen; hierauf wird das nicht gelöste Anilin von der wässerigen Lösung getrennt und letzterer eine heiss gesättigte Lösung von Cyanquecksilber zugesetzt; nach einigen Tagen scheiden sich braun bis schwarz gefärbte nadelförmige Krystalle aus; dieselben werden abfiltrirt, getrocknet und zur Reinigung mit Aether ausgezogen: Dabei bleiben schwarze flockige Massen ungelöst, und die filtrirte ätherische Lösung liefert nun beim Verdunsten beinahe rein weisse, tafelförmige Krystalle des Doppelsalzes.

Diese sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; beim Liegenlassen an der Luft aber erleiden sie bald Zersetzung, indem sich Cyanwasserstoffsäure verflüchtigt und Cyanquecksilber und reines Anilin zurückbleiben.

Die Krystalle enthalten kein Wasser und schmelzen bei 88° C. (uncorr.).

Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_6H_5NH_2HCN + Hg(CN)_2$, was durch die Quecksilberbestimmung bestätigt wurde.

0,5244 Grm. Substanz gaben 0,3265 Grm. Quecksilbersulfid, entsprechend 0,2814 Grm. Quecksilber oder 53,66% Hg.

Für die obenstehende Formel berechnet sich 53,76% Hg.

Uebrigens habe ich dasselbe Doppelsalz auch aus cyanwasserstoffsaurem Anilin dargestellt, welches durch doppelte Umsetzung aus Anilinsulfat und Cyanbarium gewonnen war: Man erhält es so leicht in glänzenden nadelförmigen Krystallen aus der wässerigen Lösung direct rein. Durch doppelte Umsetzung äquivalenter Mengen von Cyanbarium und schwefelsaurem Anilin erhält man, nachdem der entstandene schwefelsaure Baryt abfiltrirt ist, eine klare Lösung von cyanwasserstoffsaurem Anilin, die sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren lässt. Dieser Lösung setzt man eine heiss gesättigte Lösung von Cyanquecksilber zu, worauf dann gewöhnlich nach 24 Stunden feine glänzende nadelförmige Krystalle anschiessen. Geschieht dieses nicht, was in Folge zu grosser Verdünnung der Anilinsalz-Lösung vorkommen kann, so muss man direct festes Cyanquecksilber zusetzen und im gutverschlossenen Gefässe, am besten im zugeschmolzenen Rohre, so lange vorsichtig erwärmen, bis sich das Cyanquecksilber gelöst hat, worauf dann die Bildung der Krystalle nach einiger Zeit erfolgt. Dieselben werden dann abfiltrirt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ist das Salz trocken, so muss es sofort in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden: denn beim längeren Stehen im Exsiccator verflüchtigt es sich unter Dissociation und die Wände werden weiss beschlagen.

Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf quaternäre Ammoniumbasen.

Die quaternären Ammoniumbasen bilden mit verdünnter wässriger Cyanwasserstoffsäure direct Salze und diese können auch aus diesen Lösungen in fester Form rein erhalten werden.

Bei der Darstellung ist jedoch genau darauf zu achten, dass sich in der Lösung kein Ueberschuss von Cyanwasserstoffsäure befindet; denn in diesem Fall tritt beim Abdampfen unter Bildung azulmsäureartiger Körper Zersetzung ein. Man setzt daher die Lösung der Ammoniumhydroxyde in wässriger Blausäure unter die Luftpumpe über Kalihydrat, und zwar so lange bis alle überschüssige Cyanwasserstoffsäure von dem Kalihydrat absorbirt ist, worauf dann ohne Zersetzung bis zur Krystallisation abgedampft werden kann.

Doch werden auch auf diesem Wege keine guten Ausbeuten erzielt, da besonders die quaternären Alkaloïdderivate schon beim Stehen unter der Luftpumpe anfangen sich zu zersetzen, und deshalb wurde die Darstellung auch dieser cyanwasserstoffsauren Salze auf dem Wege der doppelten Umsetzung versucht.

Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Jodtetramethylammonium.

Bei dem Versuch, das Cyantetramethylammonium aus Quecksilbercyanid und Tetramethylammoniumjodid durch doppelte Umsetzung zu gewinnen, erhält man Doppelsalze: und zwar zunächst, wie sich nicht verkennen lässt, ein Gemisch von zweien: nämlich ein leichter lösliches, weisses, und ein fast nur im kochenden Wasser lösliches, gelbes Salz.

Die Gewinnung des weissen Salzes in reinem Zustande ist schwer, da immer wieder, besonders wenn die Lösung einige Tage steht, gelbes Salz mit herauskrystallisirt, so dass das reine weisse Salz nur durch rasches Abfiltriren der sich zuerst aus der eben erkaltenden Lösung abscheidenden Krystallisation gewonnen werden kann. Aus der Mutterlauge krystallisirt dann gelbes Salz und dieses scheidet aus seiner Lösung in kochendem Wasser auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure unter Abgabe von Cyanwasserstoffsäure sofort rothes Quecksilberjodid aus, während das frisch bereitete weisse Salz diese Reaktion direct nicht zeigt: Aber nach scharfem Trocknen, oder nach mehrtägigem Stehen, wie auch nach längerem Kochen der wässrigen Lösung ist dasselbe in die gelbe Verbindung übergegangen, und zeigt nun auch die Jodquecksilberreaction. Chlorwasserstoffsäure dagegen bewirkt keine Fällung, und

ebensowenig erzeugt Kochen mit Kalilauge einen Niederschlag; Schwefelwasserstoff fällt alles Quecksilber als Quecksilbersulfid.

Die Analysen ergaben, dass beide Salze dieselbe quantitative Zusammensetzung haben, und durch Zusammentritt gleicher Moleküle Tetramethylammoniumjodid und Cyanquecksilber entstanden sind: Ihre Verschiedenheit kann also nur in verschiedener Anordnung der Bestandtheile im Molekül gesucht werden. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, dass das weisse Salz nach längerem Erhitzen auf 200° C. vollständig in das gelbe übergeführt wird; und schliesst man die berechneten Mengen von Quecksilbercyanid mit Tetramethylammoniumjodid mit Wasser in eine Röhre ein und erhitzt zwei Stunden lang auf 200° C., so entsteht nur das gelbe Salz in schön ausgebildeten Krystallen.

Dieselben Salze werden auch erhalten durch Auflösen von Quecksilberjodid in Cyantetramethylammonium. Die Salze enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 295° C.

Das weisse Salz entspricht offenbar der Structur: $(CH_3)_4N.J.Hg(CN)_2$, es enthält also noch alles Quecksilber an Cyan gebunden, und scheidet desshalb auch auf Zusatz von Salpetersäure nicht Jodquecksilber ab; bei dem Uebergang des weissen Salzes in das gelbe aber findet Umlagerung des Jodatomes mit einem Cyanrest statt, und dem gelben Salz kommt also die Structur: $(CH_3)_4N.CN.Hg.J.CN$ zu: Und damit stimmt nun auch auf das trefflichste die Thatsache überein, dass

auf Zusatz von Salpetersäure sofort die Hälfte des Quecksilbergehaltes als Jodid ausfällt.

Quecksilberbestimmungen.

1) Gelbes Salz.

0,5235 Grm. Substanz gaben 0,266 Grm. HgS oder 0,2293 Grm. Hg, entsprechend 43,8% Hg.

0,5809 Grm. Substanz gaben 0,2879 Grm. HgJ_2, entsprechend 49,6% HgJ_2 oder 21,8% Hg.

2) Weisses Salz.

0,5123 Grm. Substanz gaben 0,2595 Grm. HgS, oder 0,2237 Grm. Hg, entsprechend 43,7% Hg.

Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale.

1) Gelbes Salz.

0,3926 Grm. Substanz gaben 0,21625 Grm. CO_2 oder 0,058977 Grm. C, entsprechend 15,4% C.

2) Weisses Salz.

0,42125 Grm. Substanz gaben 0,2363 Grm. CO_2, entsprechend 15,5% C.

Berechnet für die Formel: $(CH_3)_4N.Hg.J.(CN)_2$:		Gefunden: Gelbes Salz:
C	= 15,8%	15,4%
Hg	= 44,0 „	43,8 „
HgJ_2	= 50,1 „	49,6 „
		Weisses Salz:
C	= 15,8%	15,5%
Hg	= 44,0 „	43,7 „

Entsprechende Verbindungen des Cyanquecksilbers mit Jodkalium und Jodammonium sind schon lange bekannt (Ann. Chem. u. Pharm. XXIX, 325), und ebenso ist für dieselben die Thatsache l. c. nachgewiesen, dass sie mit Säuren Jodquecksilber abscheiden; Geuther hat zuerst für diese Verbindungen die Annahme gemacht, dass in ihnen nicht mehr das Jod mit dem Alkalimetall verbunden sei, sondern dass ein Austausch des Jodatom's mit einem Cyanrest stattgefunden habe; er giebt der Kaliumverbindung nach der damaligen Schreibweise (Ann. Chem. Pharm. CVI, 241) die Formel: HgCy.HgJ.KCy. Ich habe nun versucht, ob es nicht gelinge, auch aus Jodkalium und Cyanquecksilber, analog den vorstehend beschriebenen Beobachtungen über die Tetramethylammonium-Doppelsalze, die beiden Doppelsalze: $KJ.Hg(CN)_2$ und KCN.Hg.J.CN zu erhalten; allein mit absolut negativem Erfolg, es entsteht immer gleich, man mag verfahren, wie man will, das eine Salz, welches mit Säuren sofort Jodquecksilber abscheidet — der Umtausch des Jodatomes mit einer Cyangruppe des Quecksilbers, der für Jodtetramethylammonium erst nach einiger Zeit oder beim Erhitzen eintritt, erfolgt demnach für Jodkalium sofort und ist nicht zu vermeiden.

Quecksilbercyanid mit Jodäthylalkaloïden.

Quecksilbercyanid geht mit Jodäthylchinin, Jodäthylcinchonidin und Jodäthylstrychnin in gleicher Weise, wie mit Jodtetramethylammonium, leicht Verbindungen ein; allein die Verhältnisse scheinen bei diesen Alkaloïden nicht so einfacher Natur zu sein, und daher konnten die Quecksilberdoppelsalze bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten werden.

Durch Zusammengiessen der heissen gesättigten Lösung einer der genannten Alkaloïdjodäthylverbindungen mit conc. Lösung von Cyanquecksilber erhält man weisse krystallinische Abscheidungen, welche nur in viel kochendem Wasser löslich sind, etwas leichter von Alkohol gelöst werden. Kocht man diese wässrigen Lösungen einige Zeit, oder erhitzt man beide Komponenten mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 100° C., so werden gelbgefärbte meist schmierige Substanzen abgeschieden, die in Wasser ganz unlöslich sind und nur von kochendem Alkohol aufgenommen werden, aus welchem sie sich nach dem Erkalten wieder als Schmieren abscheiden, die erst nach längerem Stehen anfangen krystallinisch zu erstarren.

Es scheint hier unzweifelhaft derselbe Vorgang, Umlagerung der Cyanidgruppe mit dem Jodatom, wie bei dem Doppelsalz des Jodtetramethylammoniums mit Quecksilbercyanid vorzuliegen: Durch concentrirte Salpetersäure wird aus den gelben Substanzen Quecksilberjodid ausge-

schieden, aber sofort wieder gelöst; durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure dagegen werden aus beiden Salzen unter Bildung geringer Mengen von Cyanwasserstoffsäure gelbe bis braune Schmieren abgeschieden.

Wie aus den Quecksilberbestimmungen, die ich in reichlicher Menge ausgeführt habe, hervorgeht, treten die Jodäthylverbindungen der genannten Alkaloïde nicht leicht in dem Verhältniss von einem Molekül zu einem Molekül mit Cyanquecksilber zusammen, sondern es entstehen zuerst Verbindungen, in denen zwei Moleküle der Jodide mit einem Molekül Cyanquecksilber vereinigt sind, und erst nach und nach gehen diese Verbindungen, entweder unter Aufnahme von Cyanquecksilber, oder unter Ausscheidung des Jodid's in Doppelsalze von der Formel: Alk. $C_2H_5J.Hg(CN)_2$ über. Ich habe bis jetzt, ehe ich diese Erfahrung gemacht hatte, immer so gearbeitet, dass Jodidlösung und Cyanquecksilberlösung in solchem Verhältniss gemischt wurde, dass gleiche Moleküle in der Mischung enthalten waren, und die Analysen der so aus Chinin-, Strychnin- und Cinchonidin-Aethyljodid erhaltenen Doppelverbindungen ergaben Quecksilbermengen, die von 16—28% Hg schwankten: Grenzzahlen, welche den Formeln: (Alk. $C_2H_5J)_2.Hg(CN)_2$ einerseits und Alk. $C_2H_5J.Hg(CN)_2$ andererseits nahezu entsprechen. Ich führe die Analysen, deren Zahlen natürlich meist zwischen den angegebenen liegen, nicht im Einzelnen an, weil zunächst noch andere Versuche durch Vermischen der Jodide mit Cyanquecksilber in anderen Verhältnissen gemacht werden sollen.

Umsetzung von Cyanbaryum mit den schwefelsauren Salzen quaternärer Ammoniumbasen.

Da auf die eben beschriebene Weise die Darstellung der cyanwasserstoffsauren Salze der quaternären Basen nicht gelingt, so wurden Versuche angestellt, durch doppelte Umsetzung ihrer schwefelsauren Salze mit Cyanbaryum zu dem gewünschten Ziel zu gelangen. Durch Zersetzung der quaternären Ammoniumjodide mit feuchtem Silberoxyd wurden zunächst die Ammoniumhydroxyde erhalten, diese mit Schwefelsäure neutralisirt, und diese neutralen Lösungen mit der berechneten Menge Cyanbaryumlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wird abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft: Die Ausbeute ist im Allgemeinen gut, besonders wenn man zu starkes Concentriren in der Wärme vermeidet; die erhaltenen Salze sind an der Luft leicht zerfliesslich, und scheiden beim Hinzukommen von Säuren, selbst schon von Kohlensäure, unter Bildung der entsprechenden Salze Cyanwasserstoffsäure aus.

Cyantetramethylammonium.

Jodtetramethylammonium wird mit feuchtem Silberoxyd zersetzt, das so erhaltene Tetramethylammoniumoxydhydrat mit Schwefelsäure neutralisirt und diese Lö-

sung mit der berechneten Menge Cyanbariumlösung versetzt: Der gebildete schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt und die Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft. In der Kälte scheiden sich blättrige, durchsichtige Krystalle aus, die an der Saugpumpe rasch abfiltrirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen werden. Die abfiltrirte Mutterlauge kann dann wieder abgedampft werden und liefert von Neuem die gleichen Krystalle. Bei zu starker Concentration scheidet sich das Cyantetramethylammonium in Form eines weissen krystallinischen Pulvers aus: Die so erhaltene, meist etwas gelb gefärbte Masse wird in Alkohol, dem wenig Wasser zugesetzt ist, unter Erwärmen aufgelöst und zum Krystallisiren gebracht. Man erhält so schön ausgebildete blättrige, wasserhelle Krystalle, die im Exsiccator, oder auch bei Anwendung von Wärme getrocknet werden. Sie müssen in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da sie sonst sehr rasch zerfliessen: Durch Säuren, auch durch Kohlensäure wird aus ihnen Cyanwasserstoffsäure abgeschieden; beim Schmelzen mit Kalihydrat werden sie, ähnlich wie das Tetramethylammoniumjodid, unter Bildung von Trimethylamin zersetzt.

Quecksilberjodid wird von Cyantetramethylammonium unter Bildung des schon beschriebenen Doppelsalzes aufgelöst.

Die Krystalle des Tetramethylammoniumcyanid's enthalten kein Wasser, sind sehr leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Die Analyse ergab:

Verbrennung.

0,3425 Grm. Substanz gaben 0,7509 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,2048 Grm. C oder 59,8% C.

0,3425 Grm. Substanz gaben 0,368 Grm. Wasser, entsprechend 0,04144 Grm. H oder 12,1% H.

Berechnet für die Formel: $(CH_3)_4N.CN$:	Gefunden:
C = 60%	C = 59,8%
H = 12 „	H = 12,1 „

Cyanäthylcinchonidin.

Jodäthylcinchonidin, nach der von Claus & H. Dannenbaum[1]) angegebenen Methode dargestellt, wurde mit feuchtem Silberoxyd entjodet, das so erhaltene Cinchonidinäthylhydroxyd mit Schwefelsäure neutralisirt und dieses mit der berechneten Menge Cyanbaryumlösung versetzt. Ein Ueberschuss des letzteren Salzes muss vermieden werden, da es sich beim Stehen rasch unter Bildung von kohlensaurem Baryt zersetzt, ein öfteres Filtriren der Lösung aber die Ausbeute an Cyanäthylcinchonidin sehr beeinträchtigt. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung lässt sich anfänglich auf dem Wasserbade abdampfen; bei zunehmender Concentration jedoch tritt leicht Zersetzung ein, es scheidet sich das in Wasser unlösliche äthylirte Cinchonidin in Form von kleinen

[1]) Claus und Dannenbaum: Berl. Ber. 1880, 2187.

Tropfen am Boden des Gefässes ab und die Lösung färbt sich braun.

Zur Verhütung dieser Zersetzung muss die Flüssigkeit von einer gewissen Concentration an der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure sich überlassen bleiben; nach und nach scheiden sich, selbst bei ganz vorsichtigem Arbeiten, immer etwas braungefärbte Krystalle aus. Nachdem alles Wasser verdunstet ist, nimmt man die Masse in etwas erwärmtem Alkohol auf und setzt so lange Aether zu, bis die Lösung anfängt trübe zu werden. Nach einiger Zeit scheiden sich feine weisse Krystallnadeln aus, die man abfiltrirt, mit einem Gemische von Alkohol und Aether auswascht, und unter dem Exsiccator trocknet. Erhält man die Krystalle das erstemal nicht rein weiss, so muss die Operation wiederholt werden.

Schon durch die Kohlensäure der Luft wird das Salz rasch zersetzt, und zerfliesst durch Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft. Durch Säuren wird Blausäure entwickelt, und es entstehen die bis jetzt noch nicht krystallisirt erhaltenen Salze des äthylirten Cinchonidins; durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge wird das Salz in Cyankalium und äthylirtes Cinchonidin zerlegt. Das Cyanäthylcinchonidin ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether und Chloroform. Die Krystalle enthalten kein Wasser, sie schmelzen unter Zersetzung bei 140° C.

Verbrennung.

0,3255 Grm. Substanz gaben 0,7817 Grm. Kohlensäure und 0,3076 Grm. Wasser oder 0,2132 Grm. C und 0,3418 H, entsprechend 65,5% C und 10,5% H.

Für die Formel $C_{19}H_{22}N_2OC_2H_5CN$

berechnet:	gefunden:
C = 65,8%	C = 65,5%
H = 10,8 „	H = 10,5 „

Cyanäthylchinin.

Für die Darstellung des Cyanäthylchinins wurde derselbe Weg eingeschlagen, wie bei Cyanäthylcinchonidin angegeben ist. Das Chininäthylhydroxyd wird mit Schwefelsäure neutralisirt, mit der berechneten Menge Cyanbarium versetzt und das Filtrat bis nahe zur Syrupdicke eingedampft. Ein weiteres Abdampfen ist nicht thunlich, da sich die Masse sonst rasch unter Zersetzung braun färbt; besser lässt man sie im Exsiccator vollständig zur Trockne verdunsten und erhält sie dann als eine mehr oder weniger braun gefärbte Masse von strahlenförmigem Gefüge, das an feuchter Luft leicht wieder zerfliesst. Um das Salz rein zu erhalten, nimmt man die trockene Masse mit etwas Alkohol auf, worin sie sich besonders beim Erwärmen leicht löst, schichtet über diese Lösung eine Portion Aether und lässt ruhig stehen: Nach einiger Zeit scheiden sich fast weisse, feine Krystallnadeln aus. Durch Wiederholung dieser Operation kann das Cyanäthylchinin ganz rein erhalten werden. Es bildet glänzend weisse Krystallnadeln, die an der Luft nach einiger Zeit zerfliessen. Von Säuren wird es leicht unter Abgabe von Cyanwasserstoffsäure zersetzt

und es entstehen krystallisirbare Salze: Mit verdünnter Kalilauge erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Cyankalium und einer harzigen Masse. Dieselbe ist in absolutem Alkohol, in Aether und verdünnten Säuren löslich, nicht aber in Wasser; sie konnte nicht krystallisirt erhalten werden, nur aus der chlorwasserstoffsauren Lösung wird durch Platinchlorid ein Doppelsalz gefällt. Das harzige Produkt entspricht also wahrscheinlich dem methylirten Chinin, das von Claus und Mallmann[1]) durch Kochen von Jodmethylchinin mit Kalilauge erhalten wurde.

Die Krystalle des Cyanäthylchinins enthalten kein Wasser, sie schmelzen bei 90° C. und zersetzen sich bei 95—100° C.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,0886 Substanz lieferten nach der Verbrennung 0,2335 CO_2 und 0,07 H_2O, entsprechend 71,89% C und 8,7% H.

Für die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2C_2H_5CN$

berechnen sich:	Gefunden:
C = 72,82%	C = 71,89%
H = 7,64 „	H = 8,7 „

Wie schon weiter oben gesagt, zersetzt sich das Cyanäthylchinin durch den Kohlensäuregehalt der Luft sehr leicht und ist bei dem wiederholten Umkrystallisiren, selbst bei grösster Vorsicht, eine theilweise Zersetzung nicht zu vermeiden, was dann auch die nicht ganz genauen Resultate der Elementaranalyse zur Folge hat.

[1]) Berl. Ber. 1881, 76.

Cyanäthylstrychnin.

Die Darstellung des Cyanäthylstrychnins verläuft ähnlich wie die der beiden vorhergehenden Salze. Bei der Zersetzung des Jodäthylstrychnins mit Silberoxyd tritt, wahrscheinlich durch Oxydation, leicht Rothfärbung ein, die nur schwierig zu beseitigen ist. Am besten geschieht dieses nach Bildung des schwefelsauren Salzes mit Thierkohle, doch bleibt die Lösung immer noch etwas roth gefärbt. Das schwefelsaure Aethylstrychnin wird nun mit der molecularen Menge Cyanbarium versetzt, der gebildete schwefelsaure Baryt abfiltrirt, die Lösung bis zur Syrupdicke abgedampft und im Exsiccator bis zur vollständigen Trockene stehen lassen.

Zur Reinigung löst man die, in der Regel dunkelbraun gefärbte Masse in warmem Alkohol auf und kann nun aus dieser Lösung schnell dadurch Krystalle erzielen, dass man eine Schicht von Aether daraufgiesst und stehen lässt; allein die so erhaltenen Krystalle des Cyanäthylstrychnins sind immer noch wesentlich gefärbt, und man muss, um die Verbindung ganz rein zu erhalten, die Operation schon mehrmals wiederholen: Auch sind die so gebildeten Krystalle immer nur klein und undeutlich. Besser ausgebildete Krystalle erhält man auf folgende Weise: Die in dem Exsiccator erhaltene braune Substanz wird in heissem absolutem Alkohol gelöst und ruhig stehen lassen. Nach einigen Tagen scheiden sich wohl

noch etwas gelb gefärbte, aber gut ausgebildete Krystallnadeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein weiss erhalten werden können.

Das Cyanäthylstrychnin scheint etwas beständiger zu sein, als das Cyanäthylchinin und das Cyanäthylcinchonidin: Es zerfliesst nicht so rasch an der Luft und wird auch durch Kalilauge erst bei höherer Temperatur zersetzt; dabei entsteht offenbar kein äthylirtes Strychnin, sondern es scheiden sich dunkelbraun gefärbte Massen ab, die in Wasser löslich sind: Producte die ganz ähnlich sind denen, welche nach den Untersuchungen von Claus und Glassner[1]) auch beim anhaltenden Kochen von Jodäthylstrychnin mit Kalilauge erhalten werden. Mit Säuren, auch Kohlensäure, setzt es sich in die entsprechenden Salzen um.

Das so erhaltene schwefelsaure Salz krystallisirt aus der concentrirten Lösung in glänzenden gelblichen Blättchen aus; das salpetersaure Salz ist in Wasser schwer löslich, und krystallisirt in gut ausgebildeten wasserhellen Nadeln.

Das Cyanäthylstrychnin ist leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und unlöslich in Aether und Chloroform. Auch hier konnte der leichten Zersetzbarkeit durch Kohlensäure wegen eine Stickstoffbestimmung nicht ausgeführt werden.

Die Krystalle enthalten kein Wasser und schmelzen bei 105° C. uncorr.

Die Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

---

[1]) Berl. Ber. 1881, 773.

0,2615 Grm. Substanz lieferten 0,701 Grm. CO_2 und 0,1791 H_2O, entsprechend 73,12% C. und 7,6% H.

Für die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2C_2H_5CN$

berechnen sich:	gefunden:
C = 74,03%	C = 73,12%
H = 6,94 „	H = 7,6 „

Cyanquecksilber-Cyantetramethylammonium.

Mischt man die concentrirten Lösungen von Cyanquecksilber und Cyantetramethylammonium, so schiessen nach kurzer Zeit grosse, spiessförmige, weisse Krystalle an, die der Formel $(CH_3)_4N.CN.Hg(CN)_2$ entsprechen.

Wird eine Lösung derselben mit Quecksilberjodid einige Zeit gekocht, so löst sich letzteres auf und aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich nun ein gelbes Salz ab, das dem oben beschriebenen Doppelsalze aus Jodtetramethylammonium und Cyanquecksilber entspricht; in Lösung hinterbleibt Cyanquecksilber.

Quecksilberbestimmung.

Eine abgewogene Menge des Salzes wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure einige Zeit erwärmt und das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff als HgS gefällt.

0,5615 Grm. Substanz gaben 0,36975 Grm. HgS entsprechend 56,7% Hg.

Für die Formel $(CH_3)_4N.CN.Hg(CN)_2$

berechnet:	gefunden:
Hg = 56,8%	Hg = 56,7%

Cyansilber-Cyantetramethylammonium.

In eine concentrirte Lösung von Cyantetramethylammonium wird so lange frisch gefälltes Cyansilber eingetragen, als sich beim gelinden Erwärmen noch löst; nach Filtration des ungelösten Cyansilbers wird die Lösung bis zur Syrupdicke eingedampft und unter den Exsiccator gestellt, worin nach einiger Zeit wasserhelle, nadelförmige Krystalle anschiessen. Aus einer Lösung derselben wird durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure Cyansilber ausgefällt: Sie verhalten sich also ebenso wie das Cyansilber-Cyankalium.

Die Silberbestimmung wurde durch Glühen einer abgewogenen Menge im Porzellantiegel vorgenommen, wobei reines Silber zurückblieb.

0,2435 Grm. Substanz gaben 0,1127 Grm. Ag entsprechend 46,28% Ag.

Für die Formel $(CH_3)_4N.CN.AgCN$

berechnet:	gefunden:
Ag = 46,1%	Ag = 46,28%

Cobaltidcyantetramethylammonium.

Analog der Bildung des Cobaltidcyankalium aus Cobaltcyanür und Cyankalium versuchte ich die Darstellung des Cobaltidcyantetramethylammonium's. Cobaltchlorürlösung wurde mit der äquivalenten Menge Cyankalium versetzt, der entstandene Niederschlag mit der Saugpumpe abfiltrirt und von dem ausgewaschenen Salz so lange in eine Lösung von Cyantetramethylammonium eingetragen, bis sich eine neue Portion beim Erwärmen nicht mehr löste. Nach dem Filtriren bildet die Lösung eine dunkelbraune Flüssigkeit, deren Farbe beim Abdampfen unter Abscheidung brauner Flocken in's grüne und später in's gelbe übergeht. Die beinahe syrupdicke Lösung wird heiss filtrirt und scheidet nach dem Erkalten schmutzig grün bis gelb gefärbte tafelförmige Krystalle aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren hellgelb gefärbt, bei grösseren Mengen in's röthliche schimmernd, rein erhalten werden.

Das Salz verhält sich ähnlich wie das Cobaltidcyankalium; aus der concentrirten Lösung wird durch starke Chlorwasserstoffsäure ein weisser Niederschlag von Cobaltidcyanwasserstoffsäure abgeschieden, der sich in Natronlauge wieder löst: Die Krystalle fangen im Exsiccator an zu verwittern und verlieren bei 110° C. alles Krystallwasser.

Wasserbestimmung.

1) 1 Grm. lufttrockene Substanz verlor bei 110° C. getrocknet 0,2158 Grm., entsprechend 21,58% H_2O.

2) 0,687 Grm. lufttrockene Substanz verlor bei 110° C. getrocknet 0,150 Grm., entsprechend 21,8% H_2O.

Es entspricht dieses einem Gehalt von 13 Mol. Krystallwasser, denn die Formel $[(CH_3)_4N]_6Co_2(CN)_2 + 13H_2O$, verlangt 21,1% H_2O.

Cobaltbestimmung.

Eine abgewogene bei 110° C. getrocknete Menge des reinen Salzes wurde im Reductionstiegel geglüht und das zurückgebliebene Cobaltoxyd im Wasserstoffstrom reducirt.

0,78415 Grm. Substanz gaben 0,10785 Grm. Co entsprechend 13,7% Co.

Für die Formel $[(CH_3)_4N]_6Co_2(CN)_{12}$

berechnet:	gefunden:
Co = 13,5%	Co = 13,7%

Ferrocyan-tetramethylammonium.

Von L. Barth[1]) wurde ein Salz beschrieben, das derselbe durch Neutralisation von Tetramethylammoniumhydroxyd mit Ferrocyanwasserstoffsäure darstellte und dem er die Formel $[(CH_3)_4N]_4Fe(CN)_6 + 13H_2O$ gab. Ich versuchte nun aus Eisencyanür und Cyantetramethylammonium dasselbe Salz darzustellen, was auch verhältnissmässig leicht gelingt, nur ist es nicht möglich, das Salz vollständig frei von Kalium zu erhalten; denn bekanntlich oxydirt sich das Eisencyanür sehr rasch, und

[1]) Berl. Ber. 1875, 1484.

in Folge dessen darf dasselbe nicht lange mit Wasser ausgewaschen werden, so dass ihm immer noch Kalisalz anhängen bleibt. Mein Doppelsalz aus Eisencyanür und Cyantetramethylammonium, das aus solchem nicht ganz reinem Eisencyanür dargestellt war, erhielt ich sofort in schön gelb gefärbten Krystallen, ganz der Beschreibung von Barth entsprechend, allein dieselben enthielten Kalium, und dieses konnte trotz oft wiederholtem Umkrystallisiren nicht entfernt werden. Die Analysen haben daher kein genau stimmendes Resultat ergeben, aber nach den Reactionen des Salzes kann doch kein Zweifel sein, dass dasselbe die gesuchte Verbindung ist.

Aus der concentrirten Lösung des erhaltenen Salzes wird durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure ein weisser, rasch sich bläuender Niederschlag, die Ferrocyanwasserstoffsäure abgeschieden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Blausäure, während ein dunkelblauer unlöslicher Niederschlag entsteht.

Aus der Darstellung dieses Doppelsalzes geht unzweifelhaft hervor, dass das Tetramethylammoniumcyanid, was die Cyangruppe anbetrifft, in der That dem Cyanammonium resp. dem Cyankalium vollständig analog aufzufassen ist.

Behandlung der cyanwasserstoffsauren Salze mit Alkalien.

Bei der Schwierigkeit, welche sich in meinen ersten Versuchen, mittelst wässriger Cyanwasserstoffsäure die Salze der primären Basen zu erhalten, der Darstellung dieser Verbindungen entgegengestellt hatte, lag der Gedanke nahe, dass die Cyanverbindungen der quaternären Basen — die sich ja als verhältnismässig beständig erwiesen — nicht als gewöhnliche blausaure Salze aufgefasst werden durften und ihre Cyangruppe also vielleicht in ähnlicher Weise zur Umsetzung kommen liessen, wie das für die organischen Cyanverbindungen, die Nitrile bekannt ist. In den vorhergehenden Abschnitten sind bei den einzelnen quaternären Cyaniden, die Reactionen, welche durch verdünnte Säuren und Alkalien bewirkt werden schon erwähnt worden und geht daraus hervor, dass sich die soeben ausgesprochene Vermuthung nicht bestätigt hat: Es werden diese Cyanide durch verdünnte Säuren einfach unter Blausäureentwickelung umgesetzt und mit Kalilauge liefern sie Cyankalium und eine Base, welche aus den entsprechenden Jodiden durch Kali in gleicher Weise erzeugt wird. Aber ich habe doch eine Reihe von Versuchen angestellt, Kali unter verschiedenen Umständen auf diese Cyanide zur Einwirkung zu bringen, in der Hoffnung, dass es vielleicht in einem speciellen

Falle gelingen könne, die Cyangruppe unter Abspaltung von Ammoniak in die Carboxylgruppe überzuführen. Nach meinen Erfahrungen muss ich es jedoch als unter allen Umständen unmöglich bezeichnen.

Cyantetramethylammonium wird von gewöhnlicher Kalilauge bei 100° C. überhaupt noch nicht angegriffen und erst nach längerem Erhitzen mit concentrirter Lauge auf dem Wasserbade war ein Geruch nach Trimethylamin wahrzunehmen. Rascher ging die Zersetzung, ähnlich wie bei dem Tetramethylammoniumjodid durch Schmelzen mit Kalihydrat bei 250 — 300° C. vor sich. Beim Einschliessen mit Wasser in Röhren und Erhitzen auf höhere Temperatur konnte nur eine geringe Zersetzung constatirt werden.

Cyanäthylchinin und Cyanäthylcinchonidin werden schon durch verdünnte Kalilauge und gelindem Erwärmen in Cyankalium und äthylirtes Chinin resp. Cinchonidin zersetzt.

Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser auf 100° C. erleiden die Cyanverbindungen keine Veränderung, bei 120 bis 140° C. aber fangen sie an, sich unter Bildung schmieriger brauner Massen zu zersetzen.

Das Cyanäthylstrychnin verhält sich ähnlich wie das Jodäthylstrychnin: Durch gewöhnliche Kalilauge wird es nicht angegriffen und erst durch concentrirte Lauge und durch längeres oder höheres Erhitzen zersetzt es sich in dunkelbraune, in Wasser lösliche Substanzen.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die cyanwasserstoffsauren Salze der Ammoniumbasen.

Bekanntlich werden die organischen Cyanverbindungen durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi in Alkylaminbasen übergeführt.

Sehr interessant war es daher zu versuchen, wie sich nascirender Wasserstoff gegen die Cyanverbindungen quaternärer organischer Basen verhält.

Cyantetramethylammonium in wässriger Lösung wird durch Natriumamalgam schon in der Kälte in Cyannatrium und Trimethylamin zerlegt; Zinkstaub wirkt erst beim Erwärmen ein. Das gebildete Trimethylamin wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, und nach dem Abdampfen der salzsaueren Lösung konnten beträchtliche Mengen dieses Salzes erhalten werden.

Für die Abspaltung von Trimethylamin unter Bildung von Cyannatrium lässt sich für die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff nur eine Erklärung finden, wenn man annimmt, dass auch gleichzeitig ein Kohlenwasserstoff gebildet wird, und zwar entweder Dimethyl- oder Methylwasserstoff. Bei einigen vorläufigen Versuchen, die ich anstellte, ist es mir nicht gelungen, diese Frage zu entscheiden, und zwar wohl aus dem Grunde, weil die bei der Reaction vor sich gehende Entwicklung

von Wasserstoff eine sehr beträchtliche ist, so dass in dem, nach der Absorbtion des Trimethylamins durch Salzsäure aufgefangenen, Gase die Menge des Kohlenwasserstoffs dem Wasserstoff gegenüber verschwindet; immerhin ist es aber auch denkbar, dass die ganze Zersetzung erst durch das gebildete Natronhydrat hervorgerufen wird, und dass die vierte Methylgruppe in Form von Alkohol ausgeschieden wird. Diese Frage muss, wie gesagt, noch durch besondere Versuche entschieden werden. Bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Cyanäthylalkaloïde konnte sowohl bei Anwendung von Natriumamalgam, wie von Zinkstaub eine Bildung von Aminbasen nicht nachgewiesen werden: Das Endproduct war bei allen drei Salzen eine braun gefärbte, theils in Aether, theils in Wasser lösliche, schmierige Masse, die sich in Säuren löste, aber noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt, an dieser Stelle meinen Dank für die mir stets gewährte Unterstützung bei meinen Arbeiten auszusprechen.